PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 25. 24. März 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
E. Riecke, Über Wechselwirkung und Gleichgewicht trigonaler Polsysteme, ein Beitrag zur Theorie der Krystallstruktur. S. 277.
J. G. Mac Gregor und W. A. Macdonald, Notiz über die Änderung der elastischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks. S. 282.
Edm. Van Aubel, Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn W. Francis Magie „Über die spezifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind". S. 282.
Vorträge und Reden:
Max Bodenstein, Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie. (Fortsetzung.) S. 283.
Tagesereignisse. S. 284.
Personalien. S. 284.
Gesuche. S. 284.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über Wechselwirkung und Gleichgewicht trigonaler Polsysteme, ein Beitrag zur Theorie der Krystallstruktur.

Von Eduard Riecke.

1. Nach einer ziemlich allgemein angenommenen Vorstellung beruht das Wachstum eines Krystalls darauf, dass ein vorhandener Kern zugleich anziehende und richtende Kräfte auf die Moleküle der krystallisierenden Substanz ausübt. Auch die Bildung der Kerne selbst würde dann auf das Spiel dieser Kräfte zurückzuführen sein. Mit der Aufstellung dieser allgemeinen Vorstellung ist indessen für die Erkenntnis der Krystallisationsprozesse noch wenig gewonnen; zu einem Leitfaden, der für die weitere Forschung möglicherweise nützlich ist, kann man die Vorstellung nur entwickeln, wenn man sie in exakter Weise formuliert und durchführt. Über einen ersten Schritt in dieser Richtung soll in den folgenden Zeilen berichtet werden; es handelt sich darum, an einem Beispiele zu zeigen, wie das gestellte Problem mathematisch formuliert und verfolgt werden kann. Ich gehe dabei aus von der Betrachtung eines elektrischen Polsystems, welches ich früher [1]) als ein trigonales bezeichnet habe. Man erhält ein solches System, wenn man die Ecken eines regulären Sechsecks abwechselnd mit positiven und negativen elektrischen Polen von gleicher Stärke besetzt. Denkt man sich nun die ponderabelen Moleküle irgend einer Substanz verbunden mit solchen Polsystemen, so werden zu den anziehenden oder abstossenden Kräften, welche wir der ponderabelen Masse beilegen, noch die zwischen den Polsystemen vorhandenen elektrischen Wirkungen hinzutreten. Diese sind einerseits translatorischer Natur, anziehend oder abstossend, je nach der wechselseitigen Orientierung der Polsysteme; andererseits rotatorisch, sodass wir in der That die richtenden Kräfte erhalten, die nach der zu Anfang erwähnten Vorstellung von einem Molekül auf ein anderes ausgeübt werden sollen.

Ich habe in der angeführten Arbeit gezeigt, dass man mit Hülfe trigonaler Polsysteme Molekülgitter konstruieren kann, welche die Symmetrieeigenschaften der sphenoidisch-hemiëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems besitzen. Bis zu einem gewissen Grade entsprechen diese Gitter auch den Symmetrieverhältnissen der trapezoëdrisch-hemiëdrischen Gruppe des hexagonalen Systems, der Gruppe, welcher der Quarz angehört. Hiernach werden die im folgenden entwickelten Resultate für die sphenoidisch-hemiëdrische Gruppe strenge Gültigkeit besitzen; doch dürften sie auch auf den Quarz wenigstens näherungsweise Anwendung finden.

Ehe wir auf das Problem selbst eingehen, mögen noch ein paar Bezeichnungen eingeführt werden, die wir im folgenden gebrauchen werden. Es sei O der Mittelpunkt des regulären Sechsecks, dessen Ecken mit den elektrischen Polen besetzt sind. P, P', P'' seien die positiven Pole; wir bezeichnen dann die Richtungen OP, OP', OP'' als die Hauptaxen des Polsystems. Verbinden wir andererseits die Mitte von je zwei einander gegenüberliegenden Sechseckseiten, so erhalten wir drei andere Axen, die wir Nebenaxen nennen wollen.

O und O_1 seien die Mittelpunkte zweier trigonaler Polsysteme T und T_1. Fällt eine Hauptaxe von T und ebenso eine Hauptaxe von T_1 mit der Centrallinie OO_1 zusammen, so sagen wir, die beiden Polsysteme liegen zu einander in der Hauptstellung. Wir nennen diese Stellung die erste Hauptstellung, wenn die Polsysteme gleichgerichtet sind, zweite Hauptstellung, wenn sie einander entgegengesetzt gerichtet sind. Nebenstellung nennen wir eine Lage der Polsysteme, in welcher Nebenaxen von T und T_1 mit der Centrallinie OO_1 zusammenfallen. Die erste Nebenstellung haben wir bei entgegengesetzter Orientierung der Pol-

1) Molekulartheorie der piëzoelektrischen und pyroelektrischen Erscheinungen. Gött. Abhandl. Bd. 38. 1892. Wied. Ann. 49, S. 459.

systeme, die zweite **Nebenstellung** bei gleicher Richtung.

Die im Mittelpunkt des von einem Polsystem gebildeten Sechsecks auf seiner Ebene errichtete Senkrechte nennen wir die **Normale** des Polsystems.

2. Die erste Aufgabe, die zu lösen ist, besteht in der Aufstellung des **Potentiales**, welches zwei trigonale Polsysteme aufeinander ausüben. Das eine Polsystem T betrachten wir dabei als fest, das andere T_1 als beweglich. Die Beweglichkeit von T_1 ist eine doppelte, einmal kann sich sein Mittelpunkt O_1 beliebig im Raume verschieben, zweitens kann sich das System beliebig um diesen Mittelpunkt drehen.

Den Mittelpunkt O des im Raume festliegenden Systems machen wir zum Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die x-Axe falle zusammen mit der Hauptaxe

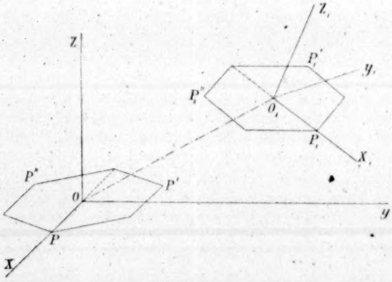

Fig. 1.

OP, die y-Axe mit der dazu senkrechten Nebenaxe, die z-Axe mit der Normale. Hat die Seite des regulären Sechsecks die Länge a, ist ε die Stärke der in den Ecken des Sechsecks verteilten positiven und negativen Pole, so ist das Potential des Systems T in einem Punkt O_1 mit den Koordinaten x, y, z gegeben durch:

$$u = \frac{15}{4}\, \varepsilon\, a^3\, \frac{x^3 - 3xy^2}{r^7}.$$

Man übersieht weiter, dass das Potential $\mathfrak{U}$, welches von dem System T auf T_1 ausgeübt wird, aus u durch einen dem **Taylor**schen Satze entsprechenden Differentiationsprozess abgeleitet werden kann. Das Potential $\mathfrak{U}$ wird dann dargestellt durch ein Aggregat von Termen, von denen jeder aus zwei Faktoren besteht. Man erhält eine Reihe von Faktoren, welche nur von der Lage des Punktes O_1 abhängen; man kann diese Lage, wie bisher, durch die rechtwinkligen Koordinaten x, y, z bestimmen, man kann auch Polarkoordinaten einführen durch die Gleichungen

$$x = r \cos \mathfrak{o} \sin \mathfrak{t}, \quad y = r \sin \mathfrak{o} \sin \mathfrak{t}, \quad z = r \cos \mathfrak{t}.$$

Die zweite Reihe von Faktoren hängt nur ab von den Winkeln, durch welche die Orientierung des Systems T_1 bestimmt wird. Man kann zu diesem Zwecke mit dem System T_1 ein Koordinatensystem x_1, y_1, z_1 verbinden, welches zu T_1 ebenso liegt, wie x, y, z zu T. Die Lage von T_1 ist dann bestimmt durch die Lage dieses zweiten Koordinatensystems, und diese bestimmen wir in bekannter Weise:

1. durch den Winkel ϑ zwischen den Axen z und z_1,
2. durch den Winkel φ, welchen die Ebene zz_1 mit der Ebene zx einschliesst,
3. durch den Winkel f, den die Ebene $z_1 z$ mit der Ebene $z_1 x_1$ bildet.

Vergleiche die Fig. 2, welche eine stereographische Projektion der beiden Koordinatensysteme auf die Ebene $x_1 y_1$ giebt.

Das von dem System T auf T_1 ausgeübte Potential kann nun auf die Form gebracht werden:

$$\frac{16}{15\, \varepsilon^2 a^6}\, \mathfrak{U} = EU + \Phi V + \Gamma W + HX + IY + KZ + 6\, \Delta T.$$

Hier hängen die Faktoren $E, \Phi, \Gamma, H, I, K, \Delta$ nur ab von ϑ, φ und f; die Faktoren U, V, W, X, Y, Z und T nur von x, y, z beziehungsweise von r, t und v.

3. **Gleichgewicht des Systems** T_1. Wenn das System T_1 unter der Wirkung der von T ausgehenden Kräfte im Gleichgewicht ist, so müssen die Differentialquotienten von $\mathfrak{U}$ nach den Veränderlichen r, $\mathfrak{t}$, $\mathfrak{o}$, ϑ, φ, f verschwinden. Die Behandlung der sehr komplizierten Bedingungsgleichungen vereinfachen wir durch die Annahme, dass die **Entfernung** OO_1 der Mittelpunkte der beiden Polsysteme **ein unveränderlicher**, dass der Punkt O_1 gezwungen sei, auf einer um O mit dem Halbmesser r beschriebenen Kugelfläche zu bleiben. Die Frage, in welcher Weise und bis zu welchem Grade diese Bedingung durch eine mechanische Verknüpfung der Polsysteme realisiert werden kann, schliessen wir von der Betrachtung aus.

Nun haben die Faktoren des Potentiales $\mathfrak{U}$ die folgenden Eigenschaften:

1. Es ist sowohl für $\mathfrak{t} = 0$, als für $\mathfrak{t} = \pi/2$

$$Y = Z = T = 0,$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{t}} = \frac{\partial V}{\partial \mathfrak{t}} = \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{t}} = \frac{\partial X}{\partial \mathfrak{t}} = 0.$$

2. Es ist für $\vartheta = 0$

$$I = K = \Delta = 0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} = 0.$$

Die Gleichungen $\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \mathfrak{t}} = 0$ und $\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \vartheta} = 0$ werden somit durch die folgenden Wertpaare der Winkel $\mathfrak{t}$ und ϑ befriedigt:

1. $\mathfrak{t} = 0$ und $\vartheta = 0$,

2. $\mathfrak{t} = \frac{\pi}{2}$ und $\vartheta = 0$.

Durch die von T ausgehenden Kräfte wird somit das System T_1 so verschoben, dass sein Mittelpunkt entweder in die Normale z, oder in die Ebene xy des Systems T fällt. Gleichzeitig stellt sich dann die Normale z_1 von T_1 parallel der Normale z von T.

Wenn $\vartheta = 0$ ist, so tritt in den Faktoren E, Φ . . . nur die Differenz der Winkel φ und f auf; es ist dann zweckmässiger, an Stelle dieser Differenz den Winkel ψ einzuführen, den die Hauptaxen x und x_1 der beiden Systeme mit einander bilden.

I. Es sei $\mathfrak{t} = o$, der Mittelpunkt von T_1 liegt in der Normale von T; die Normalen

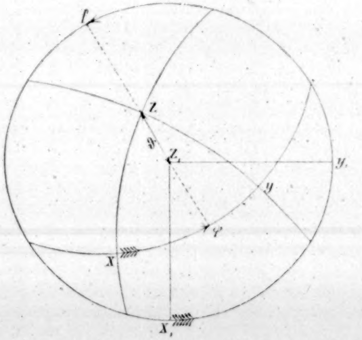

Fig. 2.

der beiden Systeme sind einander parallel. Für das von T auf T_1 ausgeübte Drehungsmoment ergiebt sich:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = \frac{15 \varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 3 \cdot 24 \frac{\sin 3\psi}{r^2}.$$

Sind die Hauptaxen der beiden Systeme einander gleichgerichtet, so ist das Gleichgewicht labil, sind sie einander entgegengesetzt, stabil.

II. Es sei $\mathfrak{t} = \frac{\pi}{2}$, der Mittelpunkt von T_1 liege in der xy-Ebene; es ist dann gleichzeitig $\vartheta = 0$. Gleichgewicht tritt ein, wenn entweder $\mathfrak{v} = o$, oder $\mathfrak{v} = \frac{\pi}{2}$.

IIa. Es sei $\mathfrak{v} = o$; der Mittelpunkt von T_1 liegt auf der x-Axe; ϑ ist gleich Null. Für das von T auf T_1 ausgeübte Drehungsmoment ergiebt sich:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = -\frac{15 \varepsilon^2 a^6}{16} 3 \cdot 35 4 \frac{\sin 3\psi}{r^7}.$$

Das Gleichgewicht ist stabil, wenn die beiden Polsysteme in der ersten Hauptstellung zu einander sich befinden, labil für die zweite Hauptstellung.

IIb. Es sei $\mathfrak{v} = \frac{\pi}{2}$; der Mittelpunkt von T_1 liegt auf der y-Axe. Das von T auf T_1 ausgeübte Drehungsmoment wird:

$$-\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \psi} = \frac{15 \varepsilon^2 a^h}{16} \cdot 3 \cdot 339 \frac{\sin 3\psi}{\gamma^2}.$$

Das Gleichgewicht ist stabil für die erste, labil für die zweite Nebenstellung.

4. An das Vorhergehende schliessen sich noch zwei Bemerkungen.

Die Mittelpunkte zweier Systeme T_1 und T_1' liegen in der xy-Ebene symmetrisch zu einer Hauptaxe des Systems T; die Systeme T_1 und T_1' seien gleichgerichtet mit T. Unter diesen Umständen sind die von T_1 und von T_1' auf T ausgeübten Drehungsmomente einander entgegengesetzt gleich.

Ebenso heben sich die Wirkungen zweier Systeme T_1 und T_1' auf T gegenseitig auf, wenn ihre Mittelpunkte symmetrisch liegen zu einer Nebenaxe von T_1 und wenn sie mit T gleichgerichtet sind.

5. Gleichgewicht eines ebenen Molekülgitters. Wir betrachten im Folgenden die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems von Molekülen, welches in der xy-Ebene ausgebreitet ist. Jedes Molekül bilde den Mittelpunkt eines trigonalen Polsystems, welches mit ihm fest verbunden, also nur gleichzeitig mit dem Molekül verschiebbar und drehbar sei. Die Axen des Polsystems werden wir dann auch als Axen, Haupt- und Nebenaxen des Moleküles selbst bezeichnen. Ausser den elektrischen Wechselwirkungen können zwischen den einzelnen Molekülen auch molekulare Anziehungen vorhanden sein; notwendig ist ihre Annahme nicht, weil zwei trigonale Polsysteme, die bei konstant gehaltener Entfernung in stabiler Gleichgewichtslage sich befinden, jederzeit eine der achten Potenz der Entfernung umgekehrt proportionale Anziehung auf einander ausüben. Dagegen ist die Annahme einer besonderen molekularen Wirkung nicht zu umgehen, welche verhindert, dass sich die Moleküle über eine gewisse kleinste Distanz r_0 ihrer Mittelpunkte hinaus einander nähern. Wenn wir also mit dieser Molekulardistanz r_0 um den Mittelpunkt eines Moleküls eine Kugel beschreiben, so müssen die Mittelpunkte benachbarter Moleküle auf der Oberfläche dieser Kugel liegen.

Eine Anordnung der Moleküle zu einem ebenen Gitter, bei dem zunächst alle benach-

barten Moleküle in stabilem Gleichgewicht gegen einander stehen, erhalten wir in folgender Weise. Von dem Mittelpunkt O des Koordinatensystems aus tragen wir (Fig. 3) auf der x-Axe die Strecken

$$Oa_1 = a_1 b_1 = b_1 d_1 = \ldots$$
$$= Oa_4 = a_4 b_4 = b_4 d_4 = \ldots = r_0 \text{ ab.}$$

Durch die Punkte

$$O,\ a_1,\ b_1,\ d_1,\ a_4,\ b_4,\ d_4 \ldots$$

ziehen wir zwei Schaaren von Parallellinien, welche mit der x-Axe Winkel von je 60^0 einschliessen. Die Schnittpunkte dieser Parallelen verteilen sich auf die Ecken und Seiten von regulären Sechsecken, welche den Mittelpunkt des Koordinatensystems konzentrisch umgeben. In jene Schnittpunkte legen wir die Mittelpunkte

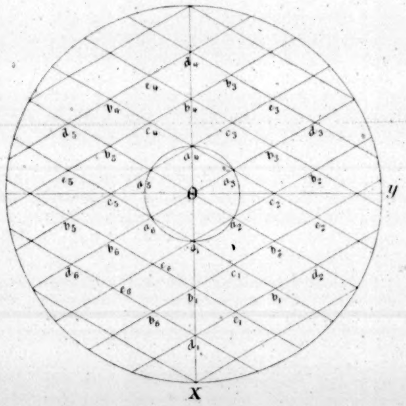

Fig. 3.

der Moleküle; die mit ihnen verbundenen Polsysteme orientieren wir so, dass je eine Hauptaxe mit der x-Axe, eine Nebenaxe mit der y-Axe parallel ist.

Ist das Molekülgitter unendlich ausgedehnt, so folgt aus Symmetriegründen, dass sämtliche Moleküle in stabilem Gleichgewicht sich befinden.

Das Molekülgitter sei begrenzt durch ein reguläres Sechseck, dessen Mittelpunkt in O liegt, und von dem ein Durchmesser parallel ist entweder mit der x-Axe oder mit der y-Axe des Koordinatensystems. Bei der getroffenen Anordnung sind dann alle Moleküle im Gleichgewicht, welche auf den Hauptaxen und auf den Nebenaxen der in O liegenden Molekel sich befinden; insbesondere sind die in den Ecken und in den Seitenmitten des begrenzenden Sechseckes liegenden Moleküle in stabilem Gleichgewicht. Andere Moleküle dagegen, mit Bezug auf deren Hauptaxen oder Nebenaxen das Molekülgitter keine symmetrische Anordnung zeigt, erleiden gewisse Drehungsmomente. Für die Moleküle im Inneren des Gitters sind diese Momente verschwindend klein, für Moleküle am Rande des Gitters erhalten sie einen merklichen, wenn auch immer kleinen Betrag. Diese besonderen, an der Grenze eines Molekülgitters eintretenden Verhältnisse mögen durch das Folgende erläutert werden.

6. Wir begrenzen das Molekülgitter durch die Linien Ox und $Od_3 \ldots$, so dass der stumpfe von diesen Linien gebildete Winkel von Molekülen erfüllt ist. Unter diesen Umständen müssen die in $a_1, b_1, d_1 \ldots$ befindlichen Moleküle gewisse Drehungen erleiden. Nehmen wir z. B. das Molekül a_1, so entspricht der Molekülreihe $Oa_3 b_3 d_3 \ldots$ keine symmetrische mit Bezug auf die Hauptaxe $a_1 c_1$ des Moleküles.

Nehmen wir zunächst an, dass die Hauptaxen aller Moleküle gleichgerichtet sind, so werden die Moleküle $b_3, d_3 \ldots$ gewisse Drehungsmomente auf a_1 ausüben. Dadurch wird a_1 um einen solchen Winkel gedreht, dass die Gesamtheit der von allen Nachbarmolekülen herrührenden Drehungsmomente gleich Null wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei $b_1, d_1 \ldots$

Die in Folge dieser Verhältnisse wirklich eintretenden Drehungen sind allerdings ausserordentlich klein. Die Drehung beträgt bei a_1 nur etwas mehr wie $1''$, bei b_1 und den folgenden Molekülen ist sie verschwindend klein.

7. Druck und Spannung in den Grenzlinien des Molekülgitters. Das Gitter werde ebenso wie im vorhergehenden begrenzt durch die Linien Ox und $Od_3 \ldots$ Das in den Ecken O liegende Molekül erleidet dann infolge der elektrischen Wechselwirkungen einen Zug in der Richtung Od_2, näherungsweise gleich:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^h}{16} \cdot \frac{5190}{r_0^{\,8}}.$$

Das der Ecke zunächst liegende Molekül a_1 erleidet einen Zug in der Richtung der y-Axe, senkrecht zu der Grenzlinie von dem Betrage:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^h}{16} \cdot \frac{4330}{r_0^{\,8}};$$

einen Zug in der Richtung der x-Axe, also in der Grenzlinie von der Grösse:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^h}{16} \cdot \frac{9{,}7}{r_0^{\,8}}.$$

Bei den folgenden Molekülen der Grenzlinie bleibt der Druck senkrecht zu dieser nahezu unverändert, der Zug in der Grenzlinie wird sehr schnell unmerklich.

8. Räumliche Molekülgitter. Zu einem unbegrenzten in der xy-Ebene ausgebreiteten Gitter trete zunächst ein weiteres Molekül, dessen Mittelpunkt im Abstande r_0 über O

sich befinde. Seine Normale wird aus Symmetriegründen in die z-Axe sich einstellen. Das von dem Molekül O herrührende Drehungsmoment ist:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 72\,\frac{\sin 3\psi}{r_0{}^7}.$$

Das von dem Molekül a_1 herrührende Drehungsmoment wird:

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 12{,}43\,\frac{\sin 3\psi}{r_0{}^7}.$$

Drehungsmomente von derselben Grösse werden aber auch von den Molekülen $a_2 - a^6$ ausgeübt werden. Wenn wir uns beschränken auf die Betrachtung der von den 7 zunächst benachbarten Molekülen ausgehenden Wirkungen, so ergiebt sich für das über O befindliche neue Molekül ein Drehungsmoment

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 2{,}6 \cdot \frac{\sin 3\psi}{r_0{}^7}.$$

Das zu dem ebenen Gitter auf der z-Axe im Molekularabstand neu hinzutretende Molekül ist im stabilen Gleichgewicht, wenn es mit den Molekülen des Gitters gleichgerichtet ist.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, dass sich über dem Gitter in der xy-Ebene im Molekularabstand r_0 ein zweites Gitter bildet, sodass seine Projektion auf die xy-Ebene mit dem zuerst vorhandenen Gitter zusammenfällt.

Man kann aber noch eine zweite Möglichkeit ins Auge fassen. Über dem Dreieck Oa_2a_3 errichten wir mit dem Molekularabstand als Seite ein reguläres Tetraëder. In seine Spitze bringen wir das neue Molekül, dessen Normale sich wieder der z-Axe parallel stellen muss. Das von dem Molekül O ausgeübte Drehungsmoment wird:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^h}{16} \cdot 9 \cdot \frac{\sin 3\psi}{r_0{}^7}.$$

Da Drehungsmomente von derselben Art auch von den Molekülen a_2 und a_3 ausgeübt werden, so ist das Drehungsmoment der drei Moleküle O, a_1 und a_2 gleich:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^h}{16} \cdot 27 \cdot \frac{\sin 3\psi}{r_0{}^7}.$$

Das in der Spitze des über Oa_2a_3 konstruierten Tetraëders neu hinzutretende Molekül ist im Gleichgewicht, wenn seine Axen entgegengesetzt liegen, wie die Axen der Moleküle in dem Gitter der xy-Ebene.

Eine zweite Schicht von Molekülen kann sich hiernach auch so anlegen, dass ihre Moleküle ein Netz von regulären Sechsecken bilden; seine Knotenpunkte liegen über den Mitten der gleichseitigen Dreiecke der ersten Schicht. Die Orientierung der Moleküle ist in der zweiten Schicht entgegengesetzt, wie in der ersten.

9. Verdrehung der Moleküle an der Kante eines räumlichen Gitters. Wir betrachten in Fig. 3 die Gitterpunkte als Projektionspunkte eines zweiten kongruenten Gitters, welches im Molekularabstand r_0 über dem ersten sich befindet. Die von den beiden Gittern gebildete Platte werde begrenzt durch die Ebene xOz und d_3Oz, so dass die Moleküle den zwischen diesen Ebenen liegenden stumpfen Winkel füllen. Unter diesen Umständen erleiden die in der Kante Oz übereinander liegenden beiden Moleküle eine kleine Verdrehung; ihre Normalen neigen sich in der Ebene d_2Oz, sodass ihre Ebenen nach dem Inneren der von den Molekülgittern gebildeten Platte zu einen spitzen Winkel bilden; die Abweichung der Normalen von der Axe z beträgt aber nur 28″. Auch die in a_1, b_1 . . a_3, b_3 . . projizierten Moleküle werden in ähnlicher Weise gedreht; der Betrag der Drehung ist etwa derselbe wie bei den in O sich projizierenden Molekülen. — Es ergiebt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen, dass der gewählten Anordnung der Moleküle ein sehr hoher Grad von Stabilität zukommt. Ähnlich wie bei einer Flüssigkeit wirken auch auf die Grenzflächen des hexagonalen Molekülgitters senkrechte Drucke; sie sind aber für die verschiedenen Flächen von verschiedener Grösse. Ausserdem aber existieren in den Grenzflächen tangentiale Spannungen, deren Grösse abhängig ist von der Richtung.

10. Wir kehren schliesslich noch einmal zurück zu der Wechselwirkung zweier Moleküle mit trigonalen Polsystemen. Die allgemeinen Lagenverhältnisse sind anschaulich gemacht durch Fig. 1; wir beschränken uns aber auf die Betrachtung der folgenden speziellen Fälle.

1. Der Mittelpunkt von T_1 liege in der x-Axe;

$$\mathfrak{t} = \frac{\pi}{2},\ \mathfrak{o} = 0.$$

a) Eine Nebenaxe von T_1 ist parallel der y-Axe und das Molekül T_1 ist um diese Axe drehbar; der Drehungsmoment ist:

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 36\,\frac{\sin\vartheta\,(3 + 17\cos^2\vartheta)}{r^7}.$$

b) Eine Hauptaxe fällt zusammen mit der x-Axe und bildet zugleich die Drehungsaxe des Moleküls. Das Drehungsmoment ist:

$$-\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 216\,\frac{\sin\vartheta\cos\vartheta}{r^7}.$$

2. Der Mittelpunkt von T_1 liegt in der y-Axe;

$$\mathfrak{t} = \frac{\pi}{2},\ \mathfrak{o} = \frac{\pi}{2}.$$

a) Eine Nebenaxe von T_1 fällt zusammen mit der y-Axe; das Molekül ist um diese Axe drehbar; der Drehungsmoment ist:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 3\,\frac{\sin\vartheta\,(111 + 6\cos^2\vartheta)}{r^7}.$$

b) Eine Hauptaxe von T_1 ist parallel der x-Axe und ist zugleich Drehungsaxe des Moleküls. Das Drehungsmoment wird:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} \cdot 666 \cdot \frac{\sin\vartheta\cos\vartheta}{r^7}.$$

3. Der Mittelpunkt von T_1 liege auf der z-Axe; $\upsilon = 0$. a) Das Molekül ist drehbar um eine zur y-Axe parallele Nebenaxe; das Drehungsmoment wird:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} : 18\,\frac{\sin\vartheta\,(1 + \cos^2\vartheta)}{r^7}.$$

b) Das Molekül ist drehbar um eine zur x-Axe parallele Hauptaxe; das Drehungsmoment wird:

$$\frac{15\,\varepsilon^2 a^6}{16} : 36\,\frac{\sin\vartheta\cos\vartheta}{r^7}.$$

Wenn die Körper der Krystalle aus Gittern von parallel gestellten Molekülen bestehen, so müssen zwei Krystalle aufeinander Drehungsmomente von derselben Art ausüben, wie zwei Moleküle. Herr Poynting[1]) hat nach solchen Drehungsmomenten gesucht, aber ohne Erfolg. Gegen unsere Vorstellung von dem Aufbau der Krystalle ist daraus kein Einwand zu entnehmen. Sofern jene Wirkungen elektrischer Natur sind, können sie durch die entgegengesetzten Wirkungen von elektrischen Oberflächenschichten kompensiert werden. Es besteht aber ausserdem die Möglichkeit, dass der Körper des Krystalls aus Schichten von abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Molekülen aufgebaut ist; dann würde zwischen der Wechselwirkung der Moleküle und der Wechselwirkung der Krystalle von vornherein keine Übereinstimmung vorhanden sein.

1) Philosophical Transactions 1899. Vol. 192, S. 245.

(Eingegangen 8. März 1900.)

Notiz über die Änderung der elastischen Eigenschaften des vulkanisierten Kautschuks.[1])

Von J. G. Mac Gregor und W. A. Macdonald.

Um die Änderung der Starrheit des Kautschuks mit der Spannung zu bestimmen, wurden Versuche nach der Methode der Schwingungen gemacht. Es ergab sich, dass unter gewissen Bedingungen die Starrheit zuerst kleiner wurde, dann ein Minimum erreichte und schliesslich in demselben Masse wuchs, wie die Spannung. Unter anderen Bedingungen dagegen wurde das Minimum nicht beobachtet. — Unter welchen Bedingungen, z. B. bei welcher vorausgehenden Behandlung des Kautschuks, das Minimum auftrat, konnte nicht völlig ermittelt werden, aber es schien mit der „Ermüdung" zu verschwinden.

Ähnliche Beobachtungen wurden gemacht, um die Änderung des Youngschen Moduls mit der Spannung zu bestimmen. Es ergab sich, dass dieser Modul ein entsprechendes Minimum aufwies, sowohl wenn man die ursprüngliche Beanspruchung immer festhielt und stufenweise weitere Beanspruchung zufügte, als auch wenn man eine bestimmte Zusatzbeanspruchung festhielt und die ursprüngliche Beanspruchung vergrösserte.

Diese Ergebnisse sind mit denen von Mallock (Proc. Roy. Soc. London, 46, 233, 1889) in guter Übereinstimmung. Die für die Starrheit gefundenen Werte liegen zwischen 7.5 und 12.3; diejenigen des Youngschen Moduls zwischen 8,8 und $14 \cdot 10^{10-6}$ cgs. Die genaue Zusammensetzung des Kautschuks war nicht bekannt. Er war grau gefärbt und weder sehr weich noch sehr hart.

(Eingegangen 9. März 1900.)

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Th. Simon.)

1) Ausführlich in Proc. Nova Scotian Institute of Science 10, 28, 1898—99.

Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn W. Francis Magie „Über die spezifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind".[1])

Von Edm. Van Aubel.

Ich habe in der Physical Review die Arbeit des Herrn W. Francis Magie über die spezifische Wärme von Lösungen, welche keine Elektrolyte sind, gelesen, von der ein Auszug im Heft der physikalischen Zeitschrift vom 24. Februar 1900 veröffentlicht worden ist.[1]) Nach dieser Arbeit wäre die Molekularwärme eines Körpers in einem Gemenge meistens konstant. Zu allererst muss beachtet werden, dass der Verfasser nur die verdünnten Lösungen untersucht hat. Dasselbe Gesetz wurde für eine sehr grosse Zahl von Salzlösungen von Herrn Mathias ausgesprochen und bestätigt, derselbe hat einen Grenzwert der Konzentration angegeben, welchen die Lösungen höchstens haben dürfen. Die Arbeit des Herrn Mathias ist bei dem amerikanischen Forscher nicht citiert.

1) Vgl. diese Zeitschr. I, 21, S. 233, 1900.

Sobald die Konzentration zunimmt, hört die erwähnte Beziehung auf, zu bestehen. Z. B. findet Herr W. Francis Magie für die Mischungen von Glyzerin und Wasser eine konstante mittlere Molekularwärme gleich 54,1. Die genauen Messungen des Herrn Emo an Mischungen derselben Flüssigkeiten, welche von 0 bis 100 Proz. Glyzerin enthielten, zeigen, dass die spezifische Wärme der Mischung immer grösser ist, wie die durch Rechnung ermittelte. So ist z. B. für eine Mischung von 50 Proz. Glyzerin und 50 Proz. Wasser:

die berechnete spezifische Wärme 0,789
die beobachtete „ „ 0,813,

d. h. es zeigt sich eine Abweichung, welche die möglichen Versuchsfehler weit übersteigt.

Andrerseits kann man in allen Werken, in denen die Frage nach der spezifischen Wärme von Mischungen behandelt wird (z. B. Wüllner, Experimentalphysik; Ostwald, allgemeine Chemie; Winkelmann, Physik; u. s. w.), die Untersuchungen finden, welche gezeigt haben, dass die spezifische Wärme eines Flüssigkeitsgemisches grösser ist wie die aus der sogenannten Mischungsregel abgeleitete. Das Gegenteil tritt freilich bei gewissen Mischungen von Wasser und Ameisensäure ein, wie Herr Lüdeking gezeigt hat. Messungen, welche ich früher als ich die Arbeit des Herrn Lüdeking noch nicht kannte an Mischungen mit sehr reiner Ameisensäure machte, und die ich nicht veröffentlicht habe, haben mich zu demselben Resultate geführt. In dieser Hinsicht kann man aus der Mitteilung des Herrn W. Francis Magie einen anderen interessanten Schluss ziehen. Bei Mischungen von Wasser mit Anilin wäre die Molekularwärme des Wassers in der Mischung 34,9, d. h. fast das Doppelte des Wertes, welchen man direkt erhält. Auf der anderen Seite variiert die Molekularwärme des Glyzerins in seinen Mischungen mit Äthylalkohol von 27,0 bis 46,25, sodass man also direkt ungefähr 53 finden würde.

Eine Untersuchung über die spezifischen Wärmen von Mischungen von Wasser und Anilin, die mehr Wasser enthalten, oder von Glyzerin und Äthylalkohol, die mehr Glyzerin enthalten, wäre, wie ich glaube, interessant.

(Eingegangen 13. März 1900.)

(Aus dem Französischen übersetzt von H. Th. Simon.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie.

Von Max Bodenstein.

(Fortsetzung statt Schluss.)

Nach der Vorbereitung der Objekte ist bei beiden Verfahren der weitere Arbeitsmodus ungefähr gleich. Die Gegenstände werden als Kathoden in Elektrolyte gehängt, deren zweckmässigste Zusammensetzung empirisch ermittelt ist. Als Anode steht ihnen im allgemeinen eine Platte desselben Metalls gegenüber, welches den Niederschlag bildet, so dass eine erhebliche Verarmung der Lösung nicht stattfindet. Form der Bäder, Art der Aufhängung, Art der Stromzuführung, Stromdichte, Temperatur u. s. w., alle diese Faktoren variieren von Fall zu Fall, so dass ihre Beschreibung wenig Interessantes bieten würde. Nur über die benutzten Metalle möchte ich noch einige Worte sagen: Die Galvanostegie arbeitet im allgemeinen mit Kupfer, Silber, Gold in cyankalischer, mit Nickel in schwach saurer Lösung, nur in seltneren Fällen mit anderen Metallen, wie Platin, Zinn, Blei oder Zink, kurz mit einer ziemlich kleinen Anzahl von Metallen. Die Auswahl ist eben durchaus keine unbeschränkte: abgesehen von dem schönen Äusseren, das von den galvanostegisch verwendeten Metallen verlangt werden muss, ist es nötig, dass sie untrennbar mit ihrer Unterlage verwachsen, was auch, wenn diese ganz metallisch blank ist, durchaus nicht immer eintritt; so blättert Nickel von Eisen gern ab, und es scheint, als ob die Fähigkeit mancher Metalle, sich schon in der Kälte miteinander zu legieren, eine wesentliche Bedingung für ihr festes Haften sei. Diesen Umstand kann man sich nun auf der anderen Seite aber auch wieder zu Nutze machen: das Abblättern von Nickel und Eisen bleibt aus, wenn man zwischen beiden Metallen eine dünne Kupferschicht erzeugt, die sich ihrerseits mit beiden legiert und eine vollkommene Vereinigung bewirkt.

In der Galvanoplastik ist Kupfer das gebräuchlichste Material, das aus schwefelsaurer Lösung unter exakt ermittelten Bedingungen hart und kompakt niedergeschlagen wird. Aber auch andere Metalle werden gelegentlich gebraucht, Palladium zur Erzeugung von Hohlspiegeln, Eisen und Nickel, besonders für Druckclichés, die man in der Weise herstellt, dass ein dort zuerst erzeugter dünner aber stahlartig harter Eisenüberzug durch Hinterlegung mit Kupfer hinreichend ver-

stärkt wird, so dass ein Negativ entsteht, dessen harte Stirnfläche zahlreiche Abdrucke von höchster Feinheit liefert. —

Galvanoplastik und Galvanostegie beschäftigen sich also mit der Abscheidung der Metalle in vorgeschriebenen Formen, unter Benutzung eines im wesentlichen reinen Rohmaterials. Ein dritter Zweig der elektrolytischen Metallfällung bezweckt die Darstellung der reinen Metalle aus minder reinem Material oder aus ihren natürlich vorkommenden Verbindungen: die Elektrometallurgie.

Die elektrolytische Raffination ist besonders für die Metallurgie des Kupfers und der Edelmetalle von Bedeutung, aber auch für Zink und Zinn sind elektrische Reinigungsmethoden in Gebrauch. Das Verfahren ist dabei stets derart, dass eine Anode von Rohmetall in einer sauren oder alkalischen Lösung des betreffenden Metalls irgend einer Kathode gegenübergestellt wird. Ein hindurchgesandter Strom löst von der Anode das zu gewinnende Metall und alle unedleren Bestandteile, während die edleren ungelöst bleiben und in pulveriger Form als Anodenschlamm zu Boden sinken. Auf der Kathode scheidet sich nun das zu gewinnende Metall, ohne die unedleren Beimengungen in reinem Zustande ab, da es von allen gelösten die geringste Zersetzungsspannung besitzt. Leider ist es aber nicht möglich, auf diese Weise aus einem beliebig unreinen Rohmaterial ein reines Produkt zu gewinnen. Denn die Zersetzungsspannung der verschiedenen Metalle ist — nach der oben schon benutzten Formel von Nernst — sehr wesentlich von der Konzentration abhängig, bis zu welcher sie in der Lösung vorhanden sind. Haben also die unedlen Beimengungen durch die fortgesetzte Auflösung an der Anode eine gewisse Konzentration in der Lösung erreicht, so ist ihre Zersetzungsspannung nicht mehr merklich grösser als die des zu raffinierenden Metalls und sie scheiden sich mit diesem gleichzeitig auf der Kathode ab, und die Raffination wird illusorisch. Deswegen müsste entweder fortwährend neue, relativ reine Lösung zugeführt werden — und das ist nur in den seltensten Fällen ausführbar — oder aber es muss als Kathode ein verhältnismässig reines Rohmaterial verwendet werden, das seinerseits auf hüttenmännischem oder anderem rein chemischen Wege aus den Erzen dargestellt wird. Daher hat die Elektrolyse wässeriger Lösungen für die Metallurgie im allgemeinen nur den Charakter einer letzten Raffination, aber als solche ist sie für die Herstellung der genannten Metalle zum Teil von ausserordentlicher Wichtigkeit. So wird ein grosser Teil der gesamten Kupferproduktion der Erde — von Amerika beispielsweise die gesamte, nach neueren Angaben[1]) — durch Elektrolyse raffiniert, und für die Trennung der Edelmetalle, Gold, Silber, Platin, sowie endlich für die Extraktion der letzten Goldreste aus den Erzen ist diese Aufbereitungsform von hoher Bedeutung.

Die Elektrolyse der Metallsalze ist aber nicht auf die Benutzung wässeriger Lösungen beschränkt. Geschmolzene Salze sind ebenfalls gute Leiter des Stromes und diese Thatsache hat der Metallurgie ein neues grosses Arbeitsfeld eröffnet. Die Arbeit mit wässerigen Lösungen beschränkte sich im wesentlichen auf die Raffination relativ reiner Ausgangsprodukte: in der Elektrolyse feurig-flüssiger Salze haben wir ein Mittel zur Darstellung der Metalle aus ihren natürlich vorkommenden Verbindungen, das vor allem gerade bei den Metallen leicht durchführbar ist, deren hüttenmännische Gewinnung durch Erhitzen der Oxyde mit Kohle nicht oder nur schwierig gelingt, bei den Alkalimetallen, beim Magnesium, beim Aluminium.

1) Titus Ulke, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 425.

(Schluss folgt.)

Tagesereignisse.

Der unlängst verstorbene englische Physiker Hughes, der Erfinder des Typendruck-Telegraphen, hat der Akademie der Wissenschaften zu Paris die Summe von 100000 Francs gestiftet, deren Zinsen jährlich dem Autor der besten praktischen Erfindung auf dem Gebiete der Physik, der Elektricität und des Magnetismus zugewendet werden sollen.

Personalien.

In der philosophischen Fakultät der Universität Berlin habilitierte sich Professor Dr. Eduard Buchner von der Landwirtschaftlichen Hochschule mit der Antrittsvorlesung „Die Gärung — ein chemischer Vorgang." Buchner, geb. 1860, begann seine Lehrthätigkeit an der Münchener Universität und war dann ausserordentlicher Professor bei der naturwissenschaftlichen Fakultät zu Tübingen.

Gesuche.

Gesucht zum 15. April

ein Assistent

für das physikalische Institut der Universität Giessen. Anfangsgehalt 1200 M. Dienstwohnung im Institut. Angebote sind zu richten an Prof. **Drude, Leipzig.**

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.